

**HIGH MOLECULAR POSITIVE ELECTRODE FOR BATTERY**

**Patent number:** JP1232664  
**Publication date:** 1989-09-18  
**Inventor:** MISHINA SHINYA; KATO TOMOAKI; MIURA KYO  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
- **International:** H01M4/02; H01M4/60; H01M4/62  
- **European:** H01M4/60; H01M4/62B  
**Application number:** JP19880058388 19880314  
**Priority number(s):** JP19880058388 19880314

**Report a data error here**

**Abstract of JP1232664**

**PURPOSE:**To facilitate manufacture, reduce the manufacturing cost, and relieve restrictions of substances to be used by using a low-molecular compound which can produce complex and halogen of positive electrode active substance in a bond resin of high-polymers for universal purpose when a high-polymer positive electrode is to be formed. **CONSTITUTION:**A high-polymer positive electrode is formed by coating a current collecting body with a substance consisting of a cheap highpolymers for universal purposes as a bond resin which includes a low-molecular compound capable of forming therein a complex together with halogen positive electrode active substance. An example of the bond resin of highpolymers for universal purpose is polyethylene. This low-molecular compound capable of forming halogen and complex will be a compound which includes much isolated electron couples and delocalized electrons per unitary molecular weight and is solid at room temp., example being a compound of pyrazoline type. This compound is dispersed in the bond resin, which is easily coated over the current collecting body. There is less restrictions for substances to be used : a variety of compounds can be used.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平1-232664

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)9月18日  
H 01 M 4/60 7239-5H  
4/02 A-8424-5H  
4/62 Z-7239-5H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 電池用高分子正極

⑯ 特 願 昭63-58388

⑰ 出 願 昭63(1988)3月14日

⑱ 発 明 者	三 品	伸 也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	加 藤	友 昭	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	三 浦	協	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号			
㉑ 代 理 人	弁理士 若 林 忠			

明 細 書

1. 発明の名称

電池用高分子正極

2. 特許請求の範囲

ハロゲンを正極活性物質とする電池に用いる高分子正極において、前記ハロゲンと共に増体を形成できる低分子化合物と結着樹脂とを含む層を有することを特徴とする高分子正極。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ハロゲン系化合物を正極活性物質とする電池に用いる電池用高分子正極に関する。

〔従来の技術〕

近年、プラスチック電池が、鉛電池に比べて軽微、高パワー、無公害である等の点で注目され開発されている。

そのプラスチック電池の正極は、導電性高分子(ポリアセチレン等)が正極集電体上に保持された構成を有する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記プラスチック電池の正極に用いる導電性高分子は、化学重合または電解重合などの方法により正極集電体上に直接重合して形成されている。なぜならば、上述のような導電性高分子は、一般に溶剤に対して不溶、不融であり、集電体上に塗布することができないからである。

しかし、従来は、集電体の上に直接重合により形成する事に起因する以下の様な問題があった。

(1) 大面積の集電体の上に重合により樹脂層を形成する場合には、均一性などにおいて十分な樹脂層を得ることは困難である。

(2) 重合しない化合物は、集電体の上に正極として形成することが困難である。

(3) 樹脂の価格が高く、製造工程も煩雑なので、製品コストが高い。

本発明は、そのような問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、大面積であっても作製が容易であり、使用物質に制限が少なく、製造コストの安い電池用高分子正極を提供す

## 特開平1-232664(2)

ることにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、ハロゲンを正極活物質とする電池に用いる高分子正極において、前記ハロゲンと共に錯体を形成できる低分子化合物と結着樹脂とを含む層を有することを特徴とする高分子正極である。

本発明は、従来の電池用高分子正極のように、高価であり、かつ集電体上に形成することが困難な高分子を用いる代わりに、安価な汎用高分子を結着樹脂とし、その中に正極活物質と共に錯体を形成できる低分子化合物を含有させるので、塗布することにより容易に集電体上に樹脂層を形成することができる。更に、上記低分子物質として様々な化合物を用いることができる。

本発明における「低分子化合物」は、ハロゲン（正極活物質）と共に錯体を形成できる低分子化合物であればよいが、特にドナー性の高い化合物、すなわち単位分子量当りに孤立電子対や非局在化電子を多く含む化合物であることが容量密度

の点で好ましく、かつ室温で固体である化合物が取り扱いの点で好ましい。具体的には、例えば、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ステルベン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、ベンジジン系化合物、オキサゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物等の化合物またはその誘導体、アクリジン、カルバゾール、キノリン、キノアゾリン、キノザリン、インドリジン、シンノリン、フタラジン、インドール、インダゾール等のヘテロ芳香環またはその誘導体、ビレン、アズレン、ペリレン、インデン、ベンタレン、ナフタレン、ヘプタレン、フェナレン、フェナントレン、ヘプタセン等の多環芳香族化合物またはその誘導体などを挙げることができる。

本発明における正極活物質としてのハロゲンには、室温で固体であるヨウ素を用いることが取り扱いおよび価格の点で好ましいが、本発明の正極活物質はヨウ素に限定されるものではなく、フッ素、塩素、臭素、アスタチンでもよい。

本発明における結着樹脂としては、例えばポリマービニルピリジン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエーテル、ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。また、上記ポリマーの二種以上よりなるポリマーブレンドまたは上記ポリマーのモノマーを二種以上用いて得たコポリマーなどであっても良い。

なお、上記結着樹脂の選定は、本発明の高分子正極を、水系電池に使用するか、非水系電池に使用するかによって、適宜行なう必要がある。つまり、6-ナイロン等は水系、非水系のどちらの電池にも使用可能であるが、ポリビニルアルコールは水溶性の高分子なので、非水系電池にのみ使用可能であり、ポリテトラヒドロフラン（ポリエーテルの一種）等は一般の有機溶剤に可溶なので、水系電池にのみ使用可能である。

本発明の正極は、上述した結着樹脂の中に上述した低分子化合物を分散させるなどして形成できる。

その分散方法としては、上記樹脂を適当な溶媒に溶解し、その中に上記低分子化合物を添加し、例えばボールミル、サンドミル、ホモジナイザー、超音波、アトライター、ロールミル、ベイントシェーカー等を用いて分散させる方法などを挙げることができる。

その分散量は、結着樹脂 100重量部に対して低分子化合物が10～300重量部が望ましく、50～200重量部が好ましい。

なお、その際に、正極内部の導電性を向上させる目的で、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、ケッチェンブラック（AKUZO社商標）、コンダクテックス（コロンビアカーボン社商標）等の炭素類を分散させてもよい。その分散量は、結着樹脂 100重量部に対して 0.5～60重量部が望ましく、5～40重量部が好ましい。また、正極活物質であるヨウ素を上記低分子化合物

## 特開平1-232664 (3)

等と一緒に結着剤中に分散させても良い。

以上のようにして得た分散溶液を、集電体の表面に、例えばパーコート、ディッピング、ブレードコート、ナイフコート、カーテンコート、ロールコート等の公知のコーティング方法により塗布および乾燥したものを本発明の正極として用いることができる。

上記集電体には、ニッケル、鉄、白金、金、銀、ステンレス等の金属の板またはメッシュ、もしくは炭素板またはメッシュ状炭素などの公知の集電体などを用いることができる。

以上説明したような本発明の高分子正極を用い、適当な負極および電解液等と共に、従来のプラスチック電池よりも比較的安価な電池を形成することができる。

## 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

## 実施例 1

β-ナイロン 1.5gを含むギ酸10mlに、アクリ

その容量効率は85%以上であった。また、その後繰り返しの充電、放電も可能であった。

## 実施例 3

アクリジンの代わりに、2,4-ジ-*p*-アミノフェニルオキシジアゾール 1.5gを用いた以外は実施例 1 と全く同様にして本発明の正極を形成した。

その正極の電池特性を、実施例 1 と同様の方法で評価したところ、その容量効率は70%以上であった。また、その後繰り返しの充電、放電も可能であった。

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の電池用高分子正極は、ハロゲン（正極活性物質）と共に固体を形成できる低分子化合物と結着樹脂とを含む層を有するので、結着樹脂として安価な汎用高分子を使用することができ、塗布することにより容易に集電体上に樹脂層を形成することができ、更に、上記低分子物質として様々な化合物を用いることができる。

ジン 1.5g、コンダクテックス40-220（コロンビアカーボン社商標）0.45gをペイントシューカーにて十分に分散して分散溶液を得た。次いで、その分散溶液を正極集電体であるニカフィルムFL400（日本カーボン社商標）にパーコーターで均一に塗布し、自然乾燥によりギ酸を取り除いて本発明の正極を形成した。

負極にはリチウムを、電解液には支持塩として0.5MのLiClO<sub>4</sub>を含む1Mのヨウ化リチウム-プロピレンカーボネート溶液を用いて、電極単位面積当たり 1.5mA にて6時間充電し、その後6時間放置して同様の放電密度で放電したところ、その容量効率は75%以上であった。また、その後繰り返しの充電、放電も可能であった。

## 実施例 2

実施例 1 で形成した本発明の正極を、負極には亜鉛を、電解液には支持塩として 0.3MのLiClO<sub>4</sub>を含む1Mのヨウ化リチウム水溶液を用い、電極単位面積当たり 5mA にて3時間充電し、その後3時間放置して同様の放電密度で放電したところ、